

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-313804
(P2000-313804A)

(43)公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G
C 0 8 K 5/1535		C 0 8 K 5/1535	
5/1565		5/1565	

審査請求 有 請求項の数26 O L 外国語出願 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-8730(P2000-8730)

(22)出願日 平成12年1月18日(2000. 1. 18)

(31)優先権主張番号 60/116287

(32)優先日 平成11年1月19日(1999. 1. 19)

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 500026197
アイ エス テー コーポレーション
I. S. T. CORPORATION
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州
01151スプリングフィールド ウスター
ストリート 730

(72)発明者 ガリー エル デーツ
アメリカ合衆国 コネチカット州 06128
コヴェントリー メロー ロード 745

(74)代理人 100075177
弁理士 小野 尚純

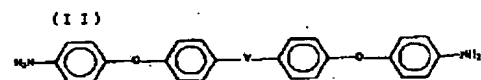
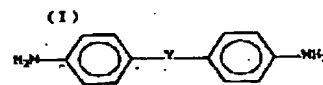
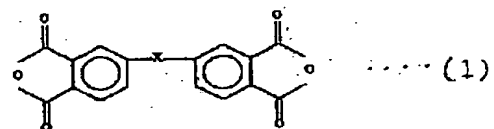
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 本質的に無色透明なポリイミド被膜およびフィルム

(57)【要約】 (修正有)

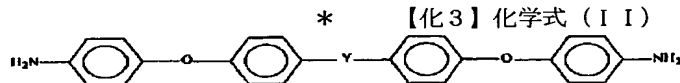
【課題】 光ファイバー、防熱被膜に有用な本質的に無色透明なポリイミド被膜又はフィルムの提供。

【解決手段】 式(1)で示される芳香族テトラカルボン酸二無水物(ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)等)と、式(I)又は式(II)のいずれかで示されるパラ置換芳香族ジアミン(ビス[4-アミノフェニル]スルホン(4,4'-DDS)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPSM)等)とを、極性有機溶媒中で反応させてポリアミド酸溶液を得、該ポリアミド酸溶液から形成される、ポリアミド酸被膜又はフィルム中のポリアミド酸のイミド化して得られる、本質的に無色透明なポリイミド被膜又はフィルム。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 以下の一般式（式中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ または直接結合を表わす）によって示された少なくとも 1 種の芳香族テトラカルボン酸二無水物を以下の一般式（I）または一般式（I I）（式中、Yは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ または直接結合を表わす）のいずれかによって示された少なくとも 1 種のパラ置換芳香族ジアミンと極性有機溶媒中で反応させることにより製造される本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。



【請求項 2】 少なくとも 1 種のメタ置換芳香族ジアミンを前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（複数を含む）および前記パラ置換芳香族ジアミン（複数を含む）と反応させることにより前記ポリアミド酸溶液を製造する、請求項 1 に記載の本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。

【請求項 3】 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（複数を含む）および前記パラ置換芳香族ジアミン（複数を含む）を 80℃より高い温度で反応させる、請求項 1 に記載の本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。

【請求項 4】 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物（複数を含む）、前記パラ置換芳香族ジアミン（複数を含む）および前記メタ置換芳香族ジアミン（複数を含む）を 80℃より高い温度で反応させる、請求項 2 に記載の本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。

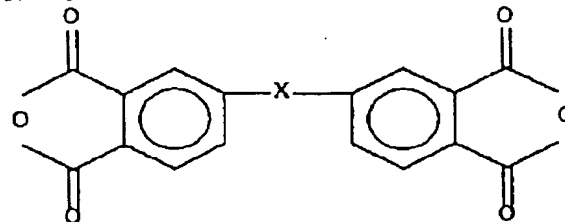
【請求項 5】 極性有機溶媒中で 2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物をビス〔4-アミノフェニル〕スルホンと反応させることにより製造される本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。

【請求項 6】 前記 2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物および前記ビス〔4-アミノフェニル〕スルホンを 80℃より高い温度で反応させる、請求項 5 に記載の本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。

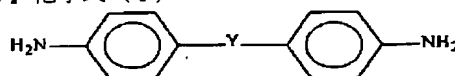
【請求項 7】 極性有機溶媒中で 2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物をビス〔4-アミノフェニル〕スルホンおよびビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホンと反応させることにより製造される本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。

【請求項 8】 前記 2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物、前記ビス〔4-アミノフェニル〕スルホンおよび前記ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホンを 80

* 【化 1】



【化 2】 化学式（I）



【化 3】 化学式（I I）

℃より高い温度で反応させる、請求項 7 に記載の本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。

【請求項 9】 約 65～約 85 重量%の前記ビス〔4-アミノフェニル〕スルホンおよび 15～35 重量%の前記ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホンを用いて前記ポリアミド酸溶液を製造する、請求項 7 に記載の本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。

【請求項 10】 極性有機溶媒中でビフェニルテトラカルボン酸二無水物をビス〔4-アミノフェニル〕スルホンと反応させることにより製造される本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。

【請求項 11】 前記ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および前記ビス〔4-アミノフェニル〕スルホンを 80℃より高い温度で反応させる、請求項 10 に記載の本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。

【請求項 12】 極性有機溶媒中でビフェニルテトラカルボン酸二無水物をビス〔4-アミノフェニル〕スルホンおよびビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホンと反応させることにより製造される本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。

【請求項 13】 前記ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、前記ビス〔4-アミノフェニル〕スルホンおよび前記ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホンを 80℃より高い温度で反応させる、請求項 12 に記載の本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。

【請求項 14】 約 65～約 85 重量%の前記ビス〔4-アミノフェニル〕スルホンおよび約 15～約 35 重量%の前記ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホンを用いて前記ポリアミド酸溶液を製造する、請求項 12 に記載の本質的に無色透明なポリアミド酸溶液。

【請求項 15】 以下の一般式（A）または一般式（B）（式中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ または直接結合を表わし、Y

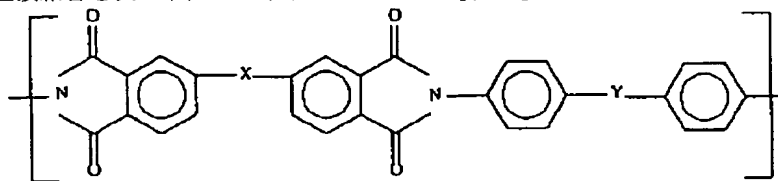
3

4

は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ または直接結合を表わす)のいずれかの*

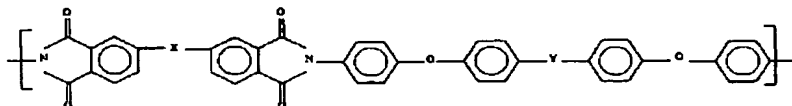
*少なくとも1個の反復構造単位を含む本質的に無色透明なポリイミド被膜またはフィルム。

【化4】化学式(A)



【化5】化学式(B)

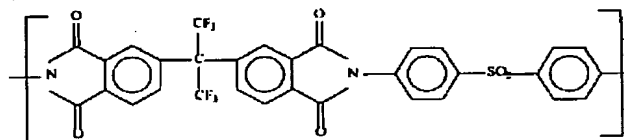
10



【請求項16】 前記被膜またはフィルムが、 20 ± 10 マイクロメートルの被膜またはフィルム厚さに対して440ナノメートルで少なくとも70%の%透過率および40未満の黄色度指数を示す、請求項15に記載の本質的に無色透明なポリイミド被膜またはフィルム。 ※

※【請求項17】 以下の式の少なくとも1個の反復構造単位を含む、請求項15に記載の本質的に無色透明なポリイミド被膜またはフィルム。

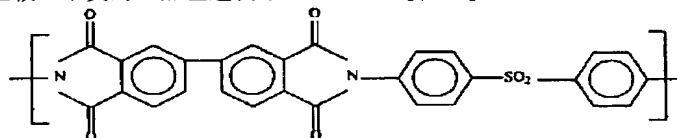
【化6】



【請求項18】 以下の式の少なくとも1個の反復構造単位を含む、請求項15に記載の本質的に無色透明なポリイミド被膜またはフィルム。 ★

★リイミド被膜またはフィルム。

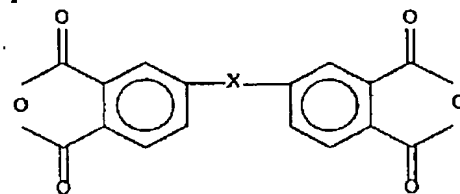
【化7】



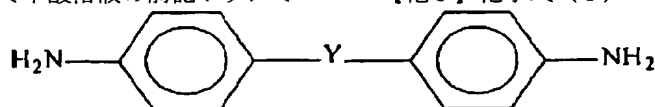
【請求項19】 以下の一般式(式中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ または直接結合を表わす)によって示された少なくとも1種の芳香族テトラカルボン酸二無水物を以下の一般式(I)または一般式(II)(式中、Yは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ または直接結合を表わす)のいずれかによって示された少なくとも1種のパラ置換芳香族ジアミンおよび任意に少なくとも1種のメタ置換芳香族ジアミンと極性有機溶媒中で反応させることによりポリアミド酸溶液を製造する工程、前記製造されたポリアミド酸溶液の前記ポリアミ

ド酸の被膜またはフィルムを形成する工程、および前記形成された被膜またはフィルム中の前記ポリアミド酸をイミド化してポリイミドにする工程を含む、本質的に無色透明なポリイミド被膜またはフィルムを製造する方法。

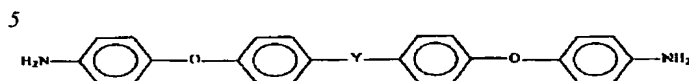
【化8】



【化9】化学式(I)



【化10】化学式(II)



【請求項 20】 少なくとも 1 種の前記芳香族テトラカルボン酸二無水物および少なくとも 1 種の前記パラ置換芳香族ジアミンを 80℃より高い温度で反応させることにより前記ポリアミド酸溶液を製造する、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が 2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物であり、前記パラ置換芳香族ジアミンがビス [4-アミノフェニル] スルホンである、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物がビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、前記パラ置換芳香族ジアミンがビス [4-アミノフェニル] スルホンである、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】 少なくとも 1 種の芳香族テトラカルボン酸二無水物、少なくとも 1 種のパラ置換芳香族ジアミンおよび少なくとも 1 種のメタ置換芳香族ジアミンを 80℃より高い温度で反応させることにより前記ポリアミド酸溶液を製造する、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 24】 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が 2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物であり、前記パラ置換芳香族ジアミンがビス [4-アミノフェニル] スルホンであり、前記メタ置換芳香族ジアミンがビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホンである、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物がビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、前記パラ置換芳香族ジアミンがビス [4-アミノフェニル] スルホンであり、前記メタ置換芳香族ジアミンがビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホンである、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】 前記極性有機溶媒がジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキソランおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 19 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、広くは、本質的に無色透明なポリイミド被膜およびフィルム、ならびにそれらを製造する方法に関する。更に詳しくは、本発明は、光ファイバー用の本質的に無色透明なポリイミド被膜、および防熱被膜のために有用な本質的に無色透明なポリイミドフィルムなどに関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリイミド被膜およびフィルムは、熱安定性および良好な電氣的、機械的特性が必要および/または望ましいと考えられる多くの様々な製品用途におい

て用いるために選択されてきた。この他に良好な透明特性を有するポリイミド被膜およびフィルムは、液晶ディスプレイ装置、光ファイバーケーブル被膜、導波管および太陽電池用保護被膜において延伸フィルムとして広範囲に用いられてきた。こうしたポリイミド被膜およびフィルムは良好な透明性を有するが、膜生成に至る過酷な熱履歴の結果として黄色または褐色に着色されることが多い。この着色は、着色が視野を暗くし、液晶用延伸フィルムを上で用いるディスプレイ装置の機能を損なう、そうした液晶用延伸フィルムなどの用途において許容し難いと考えられる。

【0003】 上述したこの欠陥に対応して、低い着色度および高い透明性を示す種々のポリイミド被膜およびフィルムが開発されてきた。こうした先行技術の被膜およびフィルムの開発は、透明ポリイミドフィルムの着色原因に的を絞った一連の研究により導かれてきた。これらの研究は、ポリイミドの着色が、ポリイミド用出発原料として用いるために選択される芳香族テトラカルボン酸二無水物およびジアミノ化合物のタイプに大きく依存することを報告している。特に、これらの研究は、メタ位にアミノ基を有する芳香族ジアミンがジアミノ化合物として特に有効であり、これとビフェニルテトラカルボン酸二無水物との混合物が無色透明のポリイミドの生成に導くことができる (ヒガシ (Higashi) らによる米国特許第 4, 876, 330 号のカラム 1~2, 64~6 行目参照) ことを報告している。

【0004】 また、こうした先行技術の被膜およびフィルムの開発は、より高い生成温度または重合温度が、得られたポリイミドの着色度に悪影響を及ぼすというよく知られている原則によって導かれてきた。芳香族テトラカルボン酸二無水物およびジアミノ化合物を 80℃以下の温度で重合してポリアミド酸溶液を生成させ、その後、ポリアミド酸を熱的または化学的手段によってイミド化する (ヒガシ (Higashi) らの米国特許第 4, 876, 330 号のカラム 8, 25~39 行目参照) という方法によって実際にこれらの先行技術のポリイミドは製造される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、一般に抱かれた原理および確信を否定させる新規の本質的に無色透明なポリアミド酸溶液およびポリイミド被膜またはフィルムを提供することである。

【0006】 本発明の更なる目的は、既成事実に反するようなこうした被膜およびフィルムを製造するための方法を提供することである。

【0007】

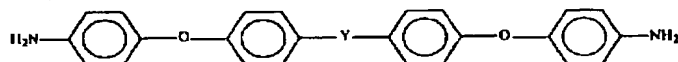
【課題を解決するための手段】 従って、本発明は、以下の一般式 (式中、X は、-O-、-S-、-SO-、-

SO₂—、—CH₂—、—CF₂—、—C(CH₃)₂—、—C(CF₃)₂—または直接結合を表わす) によって示された少なくとも1種の芳香族テトラカルボン酸二無水物を以下の一般式(I)または一般式(II)

(式中、Yは、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、—CH₂—、—CF₂—、—C(CH₃)₂—、—C(CF₃)₂—、—CO—または直接結合を表わす)のいずれかによって示された少なくとも1種のパラ置換芳香族ジアミンと反応させることにより製造される本質的に無色透明なポリアミド酸溶液に関する。

【0008】

【化11】

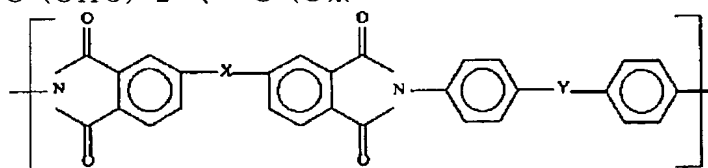


【0011】本発明はまた、以下の一般式(A)または一般式(B) (式中、Xは、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、—CH₂—、—CF₂—、—C(CH₃)₂—、—C(CF₃)₂—または直接結合を表わし、Yは、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、—CH₂—、—CF₂—、—C(CH₃)₂—、—C(CF₃)₂—または直接結合を表わす)の少なくとも1個の反復構造単位を含む本質的に無色透明なポリアミド被膜またはフィルムに関する。

※F3) 2—、—CO—または直接結合を表わす)の少なくとも1個の反復構造単位を含む本質的に無色透明なポリアミド被膜またはフィルムに関する。

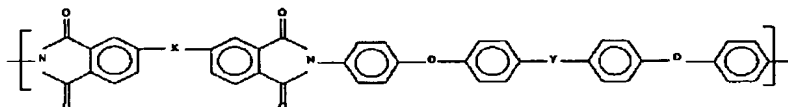
【0012】

【化14】化学式(A)



【0013】

【化15】化学式(B)



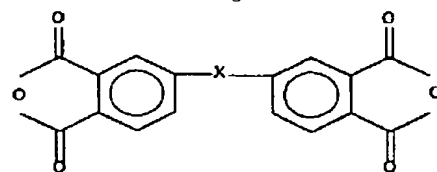
【0014】本発明は、さらに、上述した二無水物成分とジアミンモノマー成分とを極性有機溶媒中で反応させることによりポリアミド酸溶液を製造する工程、製造されたポリアミド酸溶液からポリアミド酸の被膜またはフィルムを形成する工程、および形成された被膜またはフィルム中のポリアミド酸をイミド化してポリイミドにする工程を含む、上述した本質的に無色透明なポリイミド被膜またはフィルムを製造する方法に関する。

【0015】本発明の上述およびその他の特徴と利点は、以下の説明から更に明らかになるであろう。

【0016】

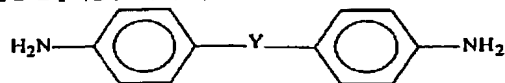
【発明の実施の形態】本発明者等は、本発明を通して、パラ位にアミノ基を有する芳香族ジアミンが、本質的に無色透明なポリイミド用の有効な出発原料として有用であるという驚くべきことを発見した。特に、出願人らは、芳香族テトラカルボン酸二無水物とパラ置換芳香族ジアミンとの混合物が、本質的に無色透明なポリイミド被膜およびフィルムの生成させることができることも見出した。

【0020】芳香族テトラカルボン酸二無水物の例に



【0009】

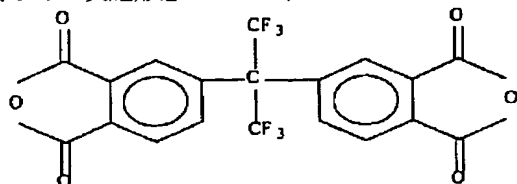
【化12】化学式(I)



【0010】

【化13】化学式(II)

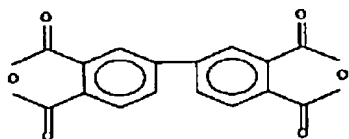
は、ビフェニル二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、ジフェニルスルホン二無水物、2, 2'-ビス(3, 4'-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ジフェニルスルフィド二無水物、ジフェニルスルホキシド二無水物、オキシジフタル酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。好ましい実施形態において、*



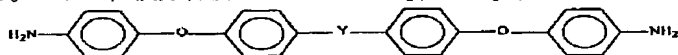
【0022】もう一つの更に好ましい実施形態において、Xは直接結合であり、芳香族テトラカルボン酸二無水物モノマー成分は、以下の式のビフェニルテトラカルボン酸二無水物、すなわちBPDAである。

【0023】

【化18】



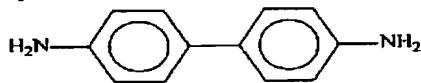
【0024】本発明の芳香族ジアミンは、一般式(I)または一般式(II)(式中、Yは、-O-、-S-、-SO-、-SO2-、-CH2-、-CF2-、-C(CH3)2-、-C(CF3)2-、-CO-または直接結合を表わす)のいずれかによって表わされるパラ-置換芳香族ジアミンである。パラ-置換芳香族ジアミン※30



【0027】好ましい実施形態において、Yは直接結合であり、芳香族ジアミンは以下の式の4, 4'-ビフェニルジアミンである。

【0028】

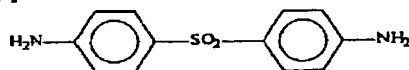
【化21】



【0029】もう一つの好ましい実施形態において、Yはスルホニル基であり、芳香族ジアミンは以下の式のビス[4-アミノフェニル]スルホン、すなわち4, 4'-DDSである。

【0030】

【化22】



【0031】本発明のポリアミド酸溶液を製造する際

*Xはフッ素置換脂肪族炭化水素基である。更に好ましい実施形態において、本発明の芳香族テトラカルボン酸二無水物モノマー成分は、以下の式の2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、すなわち6FDAである。

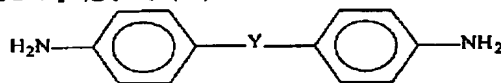
【0021】

【化17】

※Nの例には、ビス[4-アミノフェニル]スルホン、4, 4'-ビフェニルジアミン、オキシジアニリン、4, 4'-ジアミノフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、メチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)およびビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPS)が挙げられる。

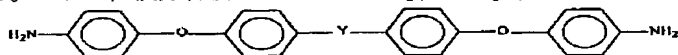
【0025】

【化19】化学式(I)



【0026】

【化20】化学式(II)



に、SO2官能基(例えば、4, 4'-DDS)および/またはAr-O-Arエーテル結合(例えば、BAPPまたはBAPS)を含むジアミンを用いる場合、得られるポリアミドの色を薄めるおよび/または靱性を改善する目的で第二ジアミンモノマーをそれと共に用いることが好ましい。この第二ジアミンモノマーは、パラまたはメタ-置換芳香族ジアミンのいずれかであることが可能である。メタ-置換芳香族ジアミンの例には、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、すなわちBAPSM、1, 3-メタフェニレンジアミン、すなわちMPDA、および3, 4'-オキシジアニリン、すなわち3, 4'-ODAが挙げられる。

【0032】好ましい実施形態において、本発明のポリアミド酸溶液は、ジアミンモノマーの総重量に対して約65~約85%のビス[4-アミノフェニル]スルホン、すなわち4, 4'-DDSモノマーおよび約15~約35%のビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、すなわちBAPSMモノマーを用いて製

造される。

【0033】なお更に好ましい実施形態において、本発明のポリアミド酸溶液は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)モノマーおよび/または2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)モノマー、ビス[4-アミノフェニル]スルホン(4, 4-DDS)モノマーおよびビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPSM)モノマーを用いて製造される。

【0034】本発明のポリアミド酸または被膜溶液は、極性有機溶媒中において80℃より高い温度、好ましくは85℃~90℃で不活性雰囲気において上述した芳香族テトラカルボン酸二無水物成分および芳香族ジアミンモノマー成分を反応または重合させることにより製造される。反応時間は4時間未満、好ましくは2時間未満である。出願人は、本発明を通して、80℃より高い反応温度または重合温度が、得られたポリアミド酸溶液またはこれから製造されるポリイミド被膜またはフィルムの着色度に悪影響を及ぼさないという驚くべきことを発見した。さらに、高い反応温度およびその結果としての反応時間の短縮は、工程経済性に好ましい影響を与える。

【0035】当業者に対して明らかであるように、ポリアミド酸または被膜溶液を製造する場合、二無水物成分およびジアミンモノマー成分を可能な限り等モル比で反応させて重合度を上げることが好ましい。従って、二無水物/ジアミンのモル比を0.9~1.1/1.0、更に好ましくは0.98~1.02/1.0の範囲に維持することが好ましい。本発明のポリアミド酸溶液中のポリアミド酸の分子量は、好ましくは5,000~50,000、更に好ましくは15,000~100,000である。

【0036】本発明において有用な極性有機溶媒は、重合反応に対して不活性であり、モノマー成分を溶解することができると共に、熱イミド化中に分解しない溶媒である。こうした溶媒の例には、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランおよびジオキソランがあり、好ましい溶媒はN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)である。これらの溶媒を単独または混合物としてあるいはトルエン、キシレン、すなわち芳香族炭化水素などの他の溶媒と混合して用いることができる。

【0037】反応混合物は、二無水物成分およびジアミンモノマー成分に加えて、得られるポリイミド被膜またはフィルムの透明性および薄い色特性に悪影響を及ぼさない加工助剤または流動補助剤(例えば、モダフロウ

(MODAFLOW)(登録商標)流動補助剤)、酸化防止剤、染料、無機顔料(例えば、二酸化チタン、TiO₂)、および充填剤(例えば、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化エチレン/プロピレンコポリマー)な

どの添加剤を有利に含有することができる。

【0038】ポリアミド酸溶液の取り扱いを容易にするために、溶液中のポリアミド酸の濃度は、約10~30重量%、好ましくは約20~約25重量%の範囲であり、また溶液の粘度は約100~約10,000cpsの範囲であることが好ましい。

【0039】ポリアミド酸溶液を製造すると、それを光学的に有用な物品上にキャストまたは被覆することができる。本発明と共に用いることが考慮されている光学的に有用な物品には、液晶ディスプレイ、光ファイバケーブル、導波管および太陽電池が挙げられるが、それらに限定されない。

【0040】極性有機溶媒は、キャストまたは被覆工程が完了すると、ポリアミド酸溶液から除去され、ポリアミド酸は化学的にまたは熱的にイミド化されてポリイミドになる。

【0041】好ましい実施形態において、約500~約2500cpsの範囲の粘度を有する20~25重量%ポリアミド酸溶液は、ガラス板またはステンレス鋼板などの上に規定された厚さでキャストされる。極性溶媒の除去およびポリアミド酸のイミド化は、その後、逐次にまたは同時に行われる。更に好ましい実施形態において、ポリアミド酸溶液は、対象物表面上にキャストされ、80~120℃の温度で30~120分にわたり乾燥されて、フィルムを形成する。次に、温度を200℃に上げ、この温度を10~180分にわたり維持する。その後、温度を250℃に上げ、この温度を30~120分にわたり維持して、フィルムをイミド化してポリイミドフィルムにする。

【0042】あるいは、イミドを化学的イミド化法によって閉環することができる。好ましい実施形態において、無水酢酸および第三アミンは、閉環用の触媒として用いられる。更に好ましい実施形態において、メタンスルホン酸などの強酸が触媒として用いられ、共沸水はトルエンなどの共溶媒を用いることにより除去される。

【0043】もう一つの好ましい実施形態において、本発明のポリアミド酸溶液は、光ファイバーに塗料として塗布される。特に、光ファイバーは塗布装置に通され、約500~2500cpsの範囲の粘度を有する20~25重量%ポリアミド酸溶液は、ファイバーの長さにあわせて塗布される。その後、極性触媒の除去およびポリアミド酸のイミド化は、好ましくは、被覆された光ファイバーを120℃~300℃の温度ゾーンでオープンに0.3メートル/分(m/min)~9.3~12.4 m/minの速度で通すことにより行われる。

【0044】得られるポリイミドフィルムまたは被膜は本質的に無色透明である。好ましい実施形態において、フィルムまたは被膜は、厚さ20±10マイクロメートル(μm)のフィルムまたは被膜に対して440ナノメートル(nm)で少なくとも70%の%透過率、および

40未満の黄色度指数（ASTM#D1925）を示す。

【0045】

【実施例】本発明を以下の実施例を用いて今から説明するが、これらの実施例は説明のみの目的あり、本発明の範囲を一切限定しようとするものではない。以下の各種成分を多くの異なる組合せおよび比率で反応させ、または重合し、種々の特性を試験する。

【0046】用いた成分

二無水物：6FDA — ノースカロライナ州シャーロットのクラリアント（Clariant Corp.）から商品名6FDA-EGで得られる2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物モノマー

BPDA — 日本、東京の三菱化学（Mitsubishi Chemical Corporation）から商品名BPDAで得られるビフェニルテトラカルボン酸二無水物モノマー

BTDA — 米国カンザス州ピッツバーグのラポートファインケミカルズ（Laporte Fine Chemicals）から商品名BTDAで得られる3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物モノマー

ジアミン：

44DDS — 日本、和歌山の和歌山精化工業（Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd）から商品名セイカキュア S（Seikacure S）で得られる4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンモノマー

BAPP — 日本、和歌山の和歌山精化工業（Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd）から商品名BAPPで得られる2, 2'-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンモノマー

BAPS — 日本、和歌山の和歌山精化工業（Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd）から商品名BAPSで得られるビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホンモノマー

BAPSM — 日本、和歌山の和歌山精化工業（Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd）から商品名BAPSMで得られるビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホンモノマー

MDA — ニュージャージー州マウントオリブのビーエーエスエフ（BASF Corporation）から商品名メチレンジアニリン（Methylenedianiline）で得られるメチレンジアニリンモノマー

極性有機溶媒：

DMAC — ペンシルバニア州ピッツバーグのフィッシャーサイエンティフィック（Fisher Scientific Co.）から商品名N, N-ジメチルアセト

アミド試薬で得られるN, N-ジメチルアセトアミド

【0047】サンプルの製造および試験方法

ポリアミド酸溶液の合成：一定量のジアミンモノマーおよびDMAC溶媒を反応器に投入し、ジアミンモノマーがDMAC溶媒に完全に溶解するまで窒素雰囲気下で攪拌し、30℃で還流した。その後、一定量の二無水物モノマーを反応器に添加し、得られた混合物を90℃の温度に徐々に加熱した。混合物の温度を60分にわたり90℃で維持して、ポリアミド酸溶液を生成させた。ポリアミド酸溶液を製造するために用いた二無水物成分とジアミンモノマー成分とのモル比は、1.0/1.005であった。その後、ポリアミド酸溶液を室温に冷やし、0℃以下の温度に保持された冷凍庫に貯蔵した。

ポリイミドフィルムの製造：ポリアミド酸溶液をデシケータに入れ、その中で10mmHgの圧力で1時間にわたり保持して、溶液のガス抜きを行った。その後、ガス抜きされた溶液を剥離被覆されたガラス板上にキャストして、30マイクロメートル（μm）のフィルム厚さとした。調整用間隙を有する引落しバーを介してキャストフィルムの幅方向の厚みを均一にした。その後、キャストされたガラス板をオープンに入れ、フィルムを120℃で60分、次ぎに200℃で10分、その次ぎに250℃で60分、その後300℃で30分にわたり硬化させた。その後、ガラス板をオープンから取り出し、室温に冷やし、フィルムをガラス板から剥離した。その後、剥離されたフィルムを以下の試験に供した

黄色度指数—ASTM D1925

透過率（%） — 透過率は、島津（Shimadzu Corp.）製のUV-3101PC UV-VIS-NIR走査型分光光度計で440nmにおいて測定した。走査型分光光度計は、製造業者から供給されたUPC色分析ソフトウェアを採用したものであった。二重ビーム法を用い、測定厚さ1mmのスライドガラスを基準として用いた。厚さ検量線（許容範囲は20～50μm）をサンプルごとに作成し、30μmの厚さでサンプルごとの色度を測定した。透過率測定は、ベールの法則の原理に従って行った。黄色度指数測定は、10～60μmの厚さ範囲において黄色度指数がサンプルの厚さに比例するという仮定に従って行った。

靱性（P, F）；サンプルを手作業で折畳み、折り目をつけた。この折畳み試験中にひび割れたり破れたりしなかったサンプルを合格とみなし、一方ひび割れたりまたは破れたりしたサンプルをこの試験に不合格とみなした。

【0048】実施例1～40

実施例1～40において、種々のモノマーで製造したポリイミドフィルムサンプルの%透過率、黄色度指数、靱性を評価した。その結果を表1及び表2に記載する。

【0049】

【表1】

実施例1～20の要約

実施例 No.	モノマー	ジアミン モノマー 比	透過率 %	黄色度 指数	靱性 (合格、 不合格)
1	BPDA/44DDS		85	8	F
2	BPDA/BAPSM		86	9	P
3	BPDA/BAPS		68	20	P
4	BPDA/MDA		56	29	P
5	BPDA/BAPP		40	37	P
6	BPDA//44DDS/BAPSM	70:30	84	9	P
7	BPDA//44DDS/BAPSM	90:10	85	9	F
8	BPDA//44DDS/BAPS	70:30	80	11	P
9	BPDA//44DDS/BAPS	90:10	79	11	F
10	BPDA//44DDS/MDA	70:30	75	16	P
11	BPDA//44DDS/MDA	90:10	81	10	F
12	BPDA//44DDS/BAPP	70:30	62	25	P
13	BPDA//44DDS/BAPP	90:10	79	13	F
14	BPDA//BAPS/BAPSM	70:30	72	18	P
15	BPDA//BAPS/BAPSM	90:10	70	18	P
16	BPDA//MDA/BAPSM	70:30	63	24	P
17	BPDA//MDA/BAPSM	90:10	61	26	P
18	BPDA//BAPP/BAPSM	70:30	51	30	P
19	BPDA//BAPP/BAPSM	90:10	43	34	P
20	6FDA/44DDS		90	1	F

【表2】

実施例 21～40 の要約

実施例 No.	モノマー	ジアミン モノマー 比	透過率 %	黄色度 指数	靱性 (合格、 不合格)
21	6FDA/BAPSM		88	7	P
22	6FDA/BAPS		86	9	P
23	6FDA/MDA		75	18	P
24	6FDA/BAPP		74	17	P
25	6FDA/44DDS/BAPSM	70:30	94	4	P
26	6FDA/44DDS/BAPSM	90:10	89	4	F
27	6FDA/44DDS/BAPS	70:30	90	5	P
28	6FDA/44DDS/BAPS	90:10	93	4	F
29	6FDA/44DDS/MDA	70:30	92	5	P
30	6FDA/44DDS/MDA	90:10	88	7	F
31	6FDA/44DDS/BAPP	70:30	87	8	P
32	6FDA/44DDS/BAPP	90:10	88	6	F
33	6FDA/BAPS/BAPSM	70:30	87	8	P
34	6FDA/BAPS/BAPSM	90:10	86	8	F
35	6FDA/MDA/BAPSM	70:30	83	11	P
36	6FDA/MDA/BAPSM	90:10	73	18	F
37	6FDA/BAPP/BAPSM	70:30	78	14	P
38	6FDA/BAPP/BAPSM	90:10	69	18	F
39	BTDA/44DDS		51	36	P
40	BTDA/44DDS/BAPSM	70:30	48	38	P

【0050】実施例は、本発明のポリイミドフィルムが、芳香族二無水物およびパラ置換芳香族ジアミン（すなわち、実施例2および21）から製造されたポリイミドフィルムが示すそれらに匹敵する%透過率、黄色度指数および靱性特性を示すことを全般的に実証している。例えば、実施例22～24は、芳香族二無水物およびパラ置換芳香族ジアミンから製造されたポリイミドフィルムが70%より大きい%透過率および40未満の黄色度指数を示すことを実証している。更に、これらのフィルムは、折畳み折り目をつけた時、ひび割れたり破れたりしない。

【0051】実施例1、6～13、20および25～32は、SO₂官能基を有するパラ置換芳香族ジアミン（すなわち、44DDS）の使用から生じる脆性または低い靱性が、ジアミンモノマーの総重量に対して10%より多い量で第二パラまたはメタ置換ジアミンモノマーを用いることにより克服されることを全般的に実証している。BPDA//44DDS/BAPPフィルムにおいて高い色度を示しうることには留意するべきである。

【0052】実施例3、5、14、15、18および1

30 9は、エーテル結合を含むパラ置換芳香族ジアミン（すなわち、BAPS、BAPP）の使用から生じる高い色度が、第二パラまたはメタ置換ジアミンモノマーの使用によって低下する（すなわち、%透過率が上がり、黄色度指数が低下する）ことを実証している。

【0053】実施例4、16および17は、電子求引性基を含まないパラ置換芳香族ジアミン（すなわち、MDA）の使用から生じる高い色度が、第二メタ置換ジアミンモノマーの使用によって低下する（すなわち、%透過率が上がり、黄色度指数が低下する）ことを実証している。

【0054】実施例33～38は、6FDAポリイミドフィルム中のジアミンモノマーの総重量に対して10%以下の量で第二パラまたはメタ置換ジアミンモノマーを使用すると、得られるフィルムの靱性に悪影響を及ぼしうることを実証している。

【0055】実施例39～40は、BTDA/44DDSおよびBTDA//44DDS/BAPSMポリイミドフィルムが70%より大きい%透過率を示しえないことを実証している。

【0056】本発明を特定の実施形態を用いて詳細に説

明してきたが、本発明の精神および範囲から逸脱せずに
種々の変更および修正をなしうることは当業者に対して

明らかであろう。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 K 5/20		C 0 8 K 5/20	
G 0 2 B 6/44	3 0 1	G 0 2 B 6/44	3 0 1 A

(72) 発明者 トシユキ ハットリ
アメリカ合衆国 ニュージャージー州
08816 イースト ブランズウィック シエ
フィールド コート 18

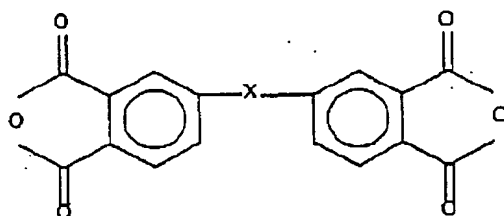
【外国語明細書】

1. Title of Invention

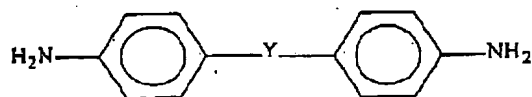
ESSENTIALLY COLORLESS, TRANSPARENT POLYIMIDE
COATINGS AND FILMS

2. Claims

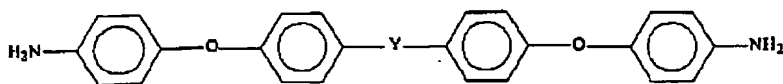
1. An essentially colorless, transparent polyamic acid solution prepared by reacting at least one aromatic tetracarboxylic acid dianhydride with at least one para-substituted aromatic diamine in an organic polar solvent wherein said aromatic tetracarboxylic acid dianhydride(s) is represented by general formula:



wherein X represents -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CH₂-, -CF₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- or a direct bond, and wherein said para-substituted aromatic diamine(s) is represented by either general formula (I)



or general formula (II)



wherein Y represents -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CH₂-, -CF₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CO- or a direct bond.

2. The essentially colorless, transparent polyamic acid solution of Claim 1, wherein said polyamic acid solution is prepared by reacting at least one meta-substituted aromatic diamine with said aromatic tetracarboxylic acid dianhydride(s) and with said para-substituted aromatic diamine(s).

3. The essentially colorless, transparent polyamic acid solution of Claim 1, wherein said aromatic tetracarboxylic acid dianhydride(s) and said para-substituted aromatic diamine(s) are reacted at temperatures of greater than 80°C.

4. The essentially colorless, transparent polyamic acid solution of Claim 2, wherein said aromatic tetracarboxylic acid dianhydride(s), said para-substituted aromatic diamine(s) and said meta-substituted aromatic diamine(s) are reacted at temperatures of greater than 80°C.

5. An essentially colorless, transparent polyamic acid solution prepared by reacting 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride with bis[4-aminophenyl] sulfone in an organic polar solvent.

6. The essentially colorless, transparent polyamic acid solution of Claim 5, wherein said 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride and said bis[4-aminophenyl] sulfone are reacted at temperatures of greater than 80°C.

7. An essentially colorless, transparent polyamic acid solution prepared by reacting 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride with bis[4-aminophenyl] sulfone and bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone in an organic polar solvent.

8. The essentially colorless, transparent polyamic acid solution of Claim 7, wherein said 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride, said bis[4-aminophenyl] sulfone and said bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone are reacted at temperatures of greater than 80°C.

9. The essentially colorless, transparent polyamic acid solution of Claim 7, wherein from about 65 to about 85% by weight of bis[4-aminophenyl] sulfone and from about 15 to about 35% by weight of bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone are used to prepare said polyamic acid solution.

10. An essentially colorless, transparent polyamic acid solution prepared by reacting biphenyltetracarboxylic acid dianhydride with bis[4-aminophenyl] sulfone in an organic polar solvent.

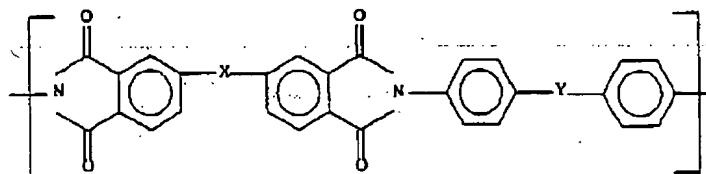
11. The essentially colorless, transparent polyamic acid solution of Claim 10, wherein said biphenyltetracarboxylic acid dianhydride and said bis[4-aminophenyl] sulfone are reacted at temperatures of greater than 80°C.

12. An essentially colorless, transparent polyamic acid solution prepared by reacting biphenyltetracarboxylic acid dianhydride with bis[4-aminophenyl] sulfone and bis [4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone in an organic polar solvent.

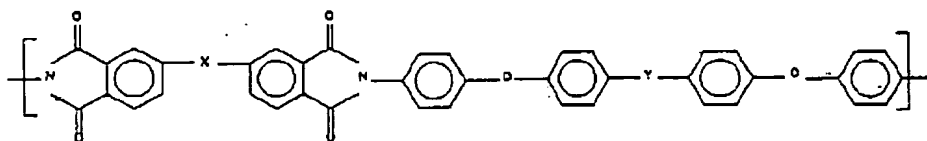
13. The essentially colorless, transparent polyamic acid solution of Claim 12, wherein said biphenyltetracarboxylic acid dianhydride, said bis[4-aminophenyl] sulfone and said bis [4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone are reacted at temperatures of greater than 80°C.

14. The essentially colorless, transparent polyamic acid solution of Claim 12, wherein from about 65 to about 85% by weight of bis[4-aminophenyl] sulfone and from about 15 to about 35% by weight of bis [4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone are used to prepare said polyamic acid solution.

15. An essentially colorless, transparent polyimide coating or film comprising at least one recurring structural unit of either general formula (A)



or general formula (B)

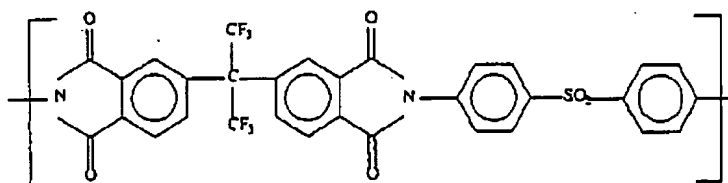


wherein X represents -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CH₂-, -CF₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- or a direct bond; and

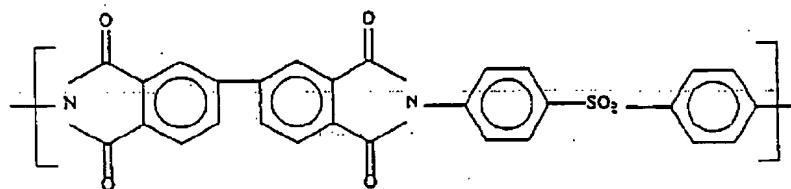
wherein Y represents -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CH₂-, -CF₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CO- or a direct bond.

16. The essentially colorless, transparent polyimide coating or film of Claim 15, wherein said coating or film demonstrates a % transmittance of at least 70% at 440 nanometers for coating or film thicknesses of 20 ± 10 micrometers and a yellowness index of less than 40.

17. The essentially colorless, transparent polyimide coating or film of Claim 15 which comprises at least one recurring structural unit of formula:



18. The essentially colorless, transparent polyimide coating or film of Claim 15, which comprises at least one recurring structural unit of formula:

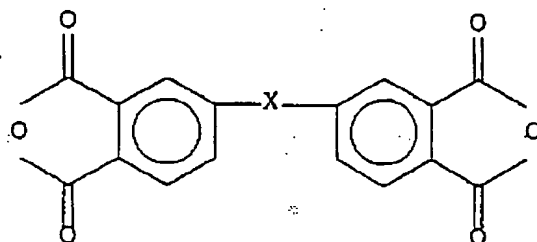


19. A process for preparing an essentially colorless, transparent polyimide coating or film which comprises:

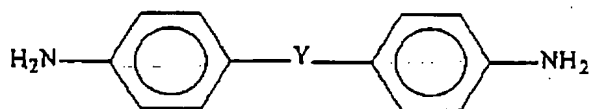
preparing a polyamic acid solution by reacting at least one aromatic tetracarboxylic acid dianhydride with at least one para-substituted aromatic diamine and, optionally, with at least one meta-substituted aromatic diamine in an organic polar solvent;

forming a coating or film of said polyamic acid of said prepared polyamic acid solution; and

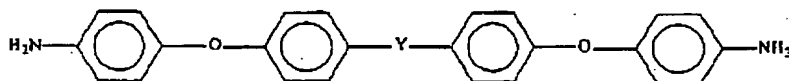
imidizing said polyamic acid in said formed coating or film to a polyimide, wherein said aromatic tetracarboxylic acid dianhydride(s) is represented by general formula:



wherein X represents -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CH₂-, -CF₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- or a direct bond, and wherein said para-substituted aromatic diamine(s) is represented by either general formula (I)



or general formula (II).



wherein Y represents -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CH₂-, -CF₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CO- or a direct bond.

20. The process of Claim 19, wherein said polyamic acid solution is prepared by reacting at least one aromatic tetracarboxylic acid dianhydride and at least one para-substituted aromatic diamine at temperatures of greater than 80°C.

21. The process of Claim 20, wherein said aromatic tetracarboxylic acid dianhydride is 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride and wherein said para-substituted aromatic diamine is bis[4-aminophenyl] sulfone.

22. The process of Claim 20, wherein said aromatic tetracarboxylic acid dianhydride is biphenyltetracarboxylic acid dianhydride and wherein said para-substituted aromatic diamine is bis[4-aminophenyl] sulfone.

23. The process of Claim 19, wherein said polyamic acid solution is prepared by reacting at least one aromatic tetracarboxylic acid dianhydride, at least one para-substituted aromatic diamine and at least one meta-substituted aromatic diamine at temperatures of greater than 80°C.

24. The process of Claim 23, wherein said aromatic tetracarboxylic acid dianhydride is 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride, wherein said para-substituted aromatic diamine is bis[4-aminophenyl] sulfone and wherein said meta-substituted aromatic diamine is bis [4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone.

25. The process of Claim 23, wherein said aromatic tetracarboxylic acid dianhydride is biphenyltetracarboxylic acid dianhydride, wherein said para-substituted aromatic diamine is bis[4-aminophenyl] sulfone and wherein said meta-substituted aromatic diamine is bis [4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone.

26. The process of Claim 19, wherein said organic polar solvent is selected from the group consisting of dimethylacetamide, dimethylformamide, tetrahydrofuran, dioxolane and mixtures thereof.

3. Detailed Description of Invention

1. Field of the Invention.

The present invention generally relates to essentially colorless, transparent polyimide coatings and films and to a process for preparing same. The present invention more particularly relates to essentially colorless, transparent polyimide coatings for optical fibers and essentially colorless, transparent polyimide films useful for thermal protective coatings and the like.

2. Background of the Invention.

Polyimide coatings and films have been selected for use in a number of different product applications where thermal stability and good electrical and mechanical properties are deemed necessary and/or desirable. Polyimide coatings and films having the additional property of good transparency have been used extensively as oriented films in liquid crystal display devices, fiber optic cable coatings, waveguides and protective coatings for solar cells. Although such polyimide coatings and films have good transparency, they are often colored yellow or brown as a result of a severe heat history leading to their formation. This coloration is deemed unacceptable in applications such as liquid crystal oriented films where the coloration darkens the visual field thereby impairing the function of the display device on which the film is used.

In response to this noted deficiency, various polyimide coatings and films have been developed that demonstrate a small degree of coloration and high transparency. The development of such prior art coatings and films has been guided by a series of studies that has focused on the cause of coloration in transparent polyimide films. These studies have reported that the coloration of a polyimide depends greatly upon the types of aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides and diamino compounds selected for use as starting materials for the polyimide. In particular, these studies have reported that an aromatic diamine having the amino groups at the m-position is especially effective as the diamino compound, and the combination of it with a biphenyltetracarboxylic acid dianhydride can lead to the formation of a colorless, transparent polyimide (see Cols. 1-2,

lines 64-6 of U.S. Pat. No. 4,876,330 to Higashi *et al.*).

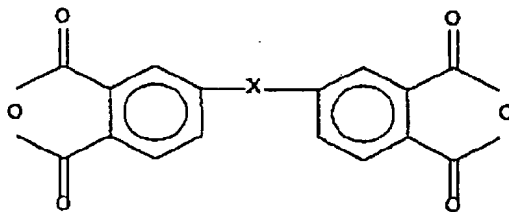
The development of such prior art coatings and films has also been guided by the well-known principle that higher formation or polymerization temperatures adversely impact upon the degree of coloration of the resulting polyimide. In practice, these prior art polyimides are prepared by processes whereby the aromatic tetracarboxylic acid dianhydride and diamino compound are polymerized at temperatures of 80°C or less to form a polyamic acid solution and then, the polyamic acid is imidized by either thermal or chemical means (*see* Col. 8, lines 25-39 of U.S. Pat. No. 4,876,330 to Higashi *et al.*).

In accordance with the above, an object of the present invention is to provide a novel, essentially colorless, transparent polyamic acid solution and polyimide coating or film that serve to negate commonly held principles and beliefs.

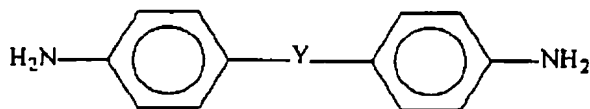
It is a further object of the present invention to provide a process for preparing such coatings or films that also runs contrary to established findings.

SUMMARY OF THE INVENTION

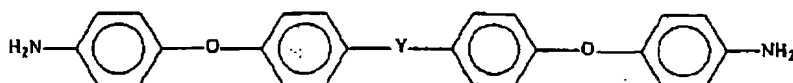
The present invention therefore relates to an essentially colorless, transparent polyamic acid solution prepared by reacting at least one aromatic tetracarboxylic acid dianhydride represented by general formula:



where X represents -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CH₂-, -CF₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- or a direct bond, with at least one para-substituted aromatic diamine represented by either general formula (I)

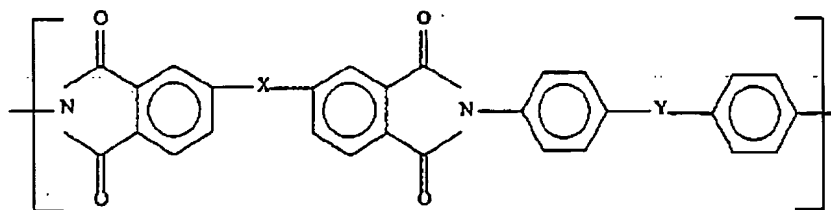


or general formula (II)

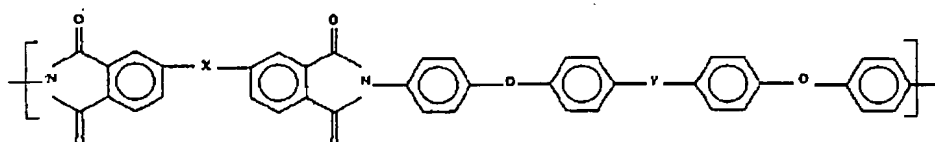


where Y represents -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CH₂-, -CF₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CO- or a direct bond.

The present invention also relates to an essentially colorless, transparent polyimide coating or film that comprises at least one recurring structural unit of general formula (A)



or general formula (B)



where X represents -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CH₂-, -CF₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- or a direct bond and where Y represents -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CH₂-, -CF₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CO- or a direct bond.

The present invention further relates to a process for preparing the essentially colorless, transparent polyimide coating or film described above which comprises:

preparing a polyamic acid solution by reacting the above referenced dianhydride and diamine monomer components in an organic polar solvent;

forming a coating or film of the polyamic acid from the prepared polyamic acid solution; and

imidizing the polyamic acid in the formed coating or film to a polyimide.

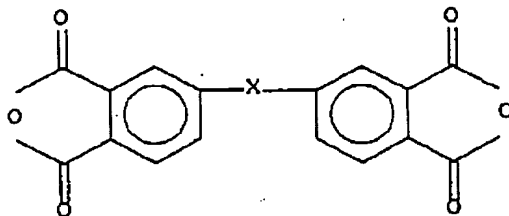
The foregoing and other features and advantages of the present invention will become more apparent from the following description.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Applicants, by way of the present invention have made the surprising discovery that aromatic diamines having amino groups at the p-position can serve as effective starting materials for essentially colorless, transparent polyimides. In particular, Applicants have found that the combination of aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides and para-substituted aromatic diamines can also lead to the formation of essentially colorless, transparent polyimide coatings and films.

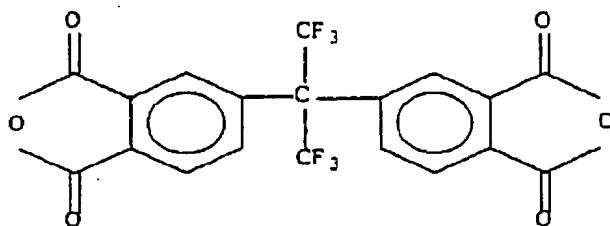
Due to the low degree of coloration achieved by way of the present invention, it is now possible to produce opaque white and blue transparent polyimide coatings and films. Such coatings and films are particularly desirable for use with optical fibers, liquid crystal display devices, solar cells and wave guides.

The aromatic tetracarboxylic acid dianhydride of the present invention is represented by the following general formula:

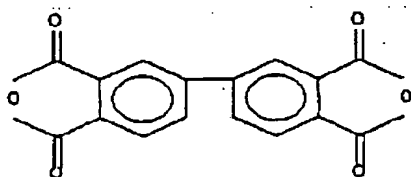


where X represents -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CH₂-, -CF₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- or a direct bond. Examples of aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides include biphenyl dianhydride, 2,2-bis(3,4-dicarboxylphenyl) hexafluoropropane dianhydride, diphenylsulfone dianhydride, 2,2-bis(3,4'-dicarboxyphenyl) propane dianhydride, diphenylsulfide dianhydride, diphenylsulfoxide dianhydride, oxydiphthalic anhydride, biphenyltetracarboxylic acid dianhydride and benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride. In a preferred embodiment X is a fluorine-substituted aliphatic hydrocarbon

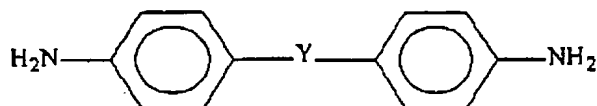
group. In a more preferred embodiment, the aromatic tetracarboxylic acid dianhydride monomer component of the present invention is 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride or 6FDA,



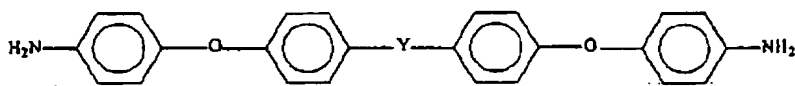
In another more preferred embodiment X is a direct bond and the aromatic tetracarboxylic acid dianhydride monomer component is biphenyltetracarboxylic acid dianhydride or BPDA,



The aromatic diamine of the present invention is a para-substituted aromatic diamine represented by either general formula (I)



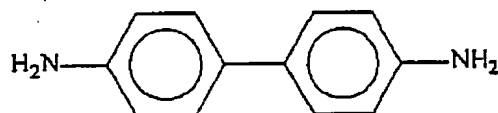
or general formula (II)



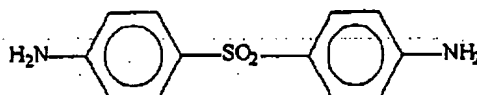
where Y represents -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CH₂-, -CF₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CO- or a direct bond. Examples of para-substituted aromatic diamines include bis[4-aminophenyl] sulfone, 4,4'-biphenyl diamine, oxydianiline, 4,4'-diaminophenyl sulfone,

4,4'-diaminophenyl sulfide, 4,4'-diaminodiphenyl sulfoxide, methylene dianiline, 4,4'-diaminodiphenyl difluoromethane, 2,2'-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] propane (BAPP) and bis [4-(4-aminophenoxy)phenyl] sulfone (BAPS).

In a preferred embodiment Y is a direct bond and the aromatic diamine is 4,4'-biphenyl diamine.



In another preferred embodiment Y is a sulfonyl group and the aromatic diamine is bis[4-aminophenyl]sulfone or 4,4-DDS,



When a diamine containing SO₂ functionality (e.g., 4,4-DDS) and/or Ar-O-Ar ether linkages (e.g., BAPP or BAPS) is used in preparing the polyamic acid solution of the present invention it is preferred that a second diamine monomer be employed therewith for the purpose of reducing color and/or improving toughness in the resulting polyimide. The second diamine monomer can be either a para- or meta-substituted aromatic diamine. Examples of meta-substituted aromatic diamines include bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone or BAPSM, 1,3-metaphenylenediamine or MPDA and 3,4'-oxydianiline or 3,4-ODA.

In a preferred embodiment, the polyamic acid solution of the present invention is prepared using from about 65 to about 85% by weight bis[4-aminophenyl] sulfone or 4,4-DDS monomer and from about 15 to about 35% by weight bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone or BAPSM monomer, based on the total weight of the diamine monomers.

In yet a more preferred embodiment, the polyamic acid solution of the present invention is prepared using biphenyltetracarboxylic acid dianhydride (BPDA) and/or 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA) monomer(s),

bis[4-aminophenyl] sulfone (4,4-DDS) monomer and bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone (BAPSM) monomer.

The polyamic acid or coating solution of the present invention is prepared by reacting or polymerizing the above-referenced aromatic tetracarboxylic acid dianhydride and aromatic diamine monomer components in an organic polar solvent at temperatures of greater than 80°C, and preferably from about 85 to about 95°C, in an inert atmosphere. Reaction times are less than 4 hours, and preferably less than 2 hours. Applicants, by way of the present invention have made the surprising discovery that reaction or polymerization temperatures of greater than 80°C do not adversely impact upon the degree of coloration of the resulting polyamic acid solution or the polyimide coating or film prepared therefrom. In addition, increased reaction temperatures and the resultant reduction in reaction times favorably affect process economics.

As will be evident to those skilled in the art, it is preferred that when the polyamic acid or coating solution is prepared, the dianhydride and diamine monomer components are reacted in an equimolar ratio as much as possible to increase the degree of polymerization. It is therefore preferred that the molar ratio of dianhydride/diamine be kept in the range of 0.9 to 1.1/1.0, and more preferably 0.98 to 1.02/1.0. The molecular weight of the polyamic acid in the polyamic acid solution of the present invention is preferably 5,000 to 500,000, and more preferably 15,000 to 100,000.

Organic polar solvents useful in the present invention are those solvents that are inert to the polymerization reaction, that are capable of dissolving the monomer components and that do not decompose during thermal imidization. Examples of such solvents are dimethylacetamide, dimethylformamide, tetrahydrofuran and dioxolane with the preferred solvent being N, N-dimethylacetamide (DMAC). These solvents may be used alone, as a mixture or mixed with other solvents such as, toluene, xylene or aromatic hydrocarbons.

In addition to the dianhydride and diamine monomer components, the reaction mixture may advantageously contain additives such as processing or flow aids (e.g., MODAFLOW® flow aid), antioxidants, dyes, inorganic pigments (e.g., titanium dioxide, TiO₂) and fillers (e.g., polytetrafluoroethylene, fluorinated ethylene/propylene copolymers) that do not adversely affect the transparency and low color properties of the

resulting polyimide coating or film.

To facilitate handling of the polyamic acid solution, it is preferred that the concentration of polyamic acid in the solution range from about 10 to 30% by weight, preferably from about 20 to about 25% by weight, and that the viscosity of the solution range from about 100 to about 10,000 cps.

Once prepared, the polyamic acid solution may be cast or coated onto an optically useful article. Optically useful articles contemplated for use with the present invention include, but are not limited to, liquid crystal displays, fiber optic cables, waveguides and solar cells.

Upon completion of the casting or coating process, the organic polar solvent is removed from the polyamic acid solution and the polyamic acid chemically or thermally imidized to a polyimide.

In a preferred embodiment, a 20 to 25% by weight polyamic acid solution having a viscosity in the range of from about 500 to about 2500 cps is cast onto a glass plate, a stainless steel plate or the like to a defined thickness. The removal of the polar solvent and the imidization of the polyamic acid is then carried out either sequentially or concurrently. In a more preferred embodiment, the polyamic acid solution is cast onto a target surface and dried at temperatures of from 80 to 120°C for 30 to 120 minutes to form a film. The temperature is then increased to 200°C and this temperature maintained for 10 to 180 minutes. The temperature is then increased to 250°C and this temperature maintained for 30 to 120 minutes thereby imidizing the film to a polyimide film.

Alternatively, the imide can be ring closed by way of a chemical imidization method. In a preferred embodiment, acetic anhydride and a tertiary amine are employed as catalysts for ring closure. In a more preferred embodiment, a strong acid such as methane sulfonic acid is employed as a catalyst and azeotropic water removed by use of a co-solvent such as toluene.

In another preferred embodiment, the polyamic acid solution of the present invention is applied as a coating to optical fibers. In particular, an optical fiber is passed through a coating applicator and a 20 to 25% by weight polyamic acid solution having a viscosity in the range of from about 500 to about 2500 cps is applied over the length of the fiber. The removal of the polar solvent and the imidization of the polyamic acid is then

preferably carried out by passing the coated optical fiber(s) through an oven with temperature zones ranging from 120°C to 300°C at a rate of from 0.3 meter/minute (m/min) to 9.3 to 12.4 m/min.

The resulting polyimide film or coating is essentially colorless and transparent. In a preferred embodiment, the film or coating demonstrates a % transmittance of at least 70% at 440 nanometers (nm) for film or coating thicknesses of 20 \pm 10 micrometers (μ m), and a yellowness index of <40 (ASTM # D1925).

The invention is now described with reference to the following examples which are for the purpose of illustration only and are not intended to imply any limitation on the scope of the invention. The components described below are reacted or polymerized in a number of different combinations and ratios and tested for various properties.

COMPONENTS USED

Dianhydrides:

- 6FDA - 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride monomer obtained from Clariant Corp., Charlotte, N.C., under the product designation 6FDA - EG.
- BPDA - biphenyltetracarboxylic acid dianhydride monomer obtained from Mitsubishi Chemical Corporation, Tokyo, Japan, under the product designation BPDA.
- BTDA - 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride monomer obtained from Laporte Fine Chemicals USA, Pittsburg, KS, under the product designation BTDA.

Diamines:

- 44DDS - 4,4'-diaminodiphenyl sulfone monomer obtained from Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd., Wakayama, Japan, under the product designation Seikacure S.
- BAPP - 2,2'-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] propane monomer obtained from Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd., Wakayama, Japan, under the product designation BAPP.

- BAPS - bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] sulfone monomer obtained from Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd., Wakayama, Japan, under the product designation BAPS.
- BAPSM - bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone monomer obtained from Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd., Wakayama, Japan, under the product designation BAPSM.
- MDA - methylene dianiline monomer obtained from BASF Corporation, Mount Olive, N.J., under the product designation Methylene dianiline.

Organic Polar Solvent:

- DMAC - N,N-dimethylacetamide obtained from Fisher Scientific Co., Pittsburgh, PA, under the product designation N, N-dimethyl acetamide Reagent Grade.

SAMPLE PREPARATION AND TEST METHODS

Synthesis of Polyamic Acid Solution:

A quantity of a diamine monomer(s) and DMAC solvent were charged into a reactor and agitated under a nitrogen atmosphere and reflux at 30°C until the diamine monomer(s) was completely dissolved in the DMAC solvent. A quantity of dianhydride monomer was then added to the reactor and the resulting mixture gradually heated to a temperature of 90°C. The temperature of the mixture was maintained at 90°C for 60 minutes to form a polyamic acid solution.

The molar ratio of the dianhydride and diamine monomer components used to prepare the polyamic acid solution was 1.0/1.005.

The polyamic acid solution was then cooled to room temperature and stored in a refrigerator maintained at a temperature of $\leq 0^{\circ}\text{C}$.

Preparation of Polyimide Film:

The polyamic acid solution was placed in a desiccator and held therein at a pressure of 10mm Hg for one hour so as to effect degassing of the solution. The degassed solution was then cast onto a release-coated glass plate to a film thickness of 30

micrometers (μm). Thickness uniformity across the cast film was effected by way of a drawn down bar with adjustable gap.

The cast glass plates were then placed in an oven and the films cured for 60 minutes at 120° C, then 10 minutes at 200° C, then 60 minutes at 250° C, and then 30 minutes at 300° C.

The glass plates were then removed from the oven, cooled down to room temperature and the films peeled from the glass plates.

The peeled films were then subjected to the following tests:

Yellowness Index - ASTM D1925;

Transmittance (%) - Transmittance was measured at 440 nm on a UV-3101PC UV-VIS-NIR Scanning Spectrophotometer manufactured by Shimadzu Corp. The Scanning Spectrophotometer employed UVPC color analysis software supplied by the manufacturer. A double-beam method was employed and a glass slide measuring 1mm in thickness was used as a reference. Thickness calibration curves (acceptable range = 20 to 50 μm) were prepared for each sample and the color for each sample at a thickness of 30 μm was determined. Transmittance measurements were calibrated in accordance with the principles of Beer's law. Yellowness Index measurements were calibrated in accordance with the assumption that the yellowness index is proportional to the sample thickness in the thickness range of 10 to 60 μm ; and

Toughness (P,F); Samples were manually folded onto themselves and creased. Samples that did not crack or break during this fold test were deemed to have passed, while samples that cracked or broke were deemed to have failed this test.

EXAMPLES 1 TO 40

In Examples 1 to 40, polyimide film samples prepared with various monomers were evaluated for % transmittance, yellowness index and toughness. The results are set forth in Table I.

TABLE I
SUMMARY OF EXAMPLES 1 TO 40

EXAMPLE NO.	MONOMERS	DIAMINE MONOMER RATIO	Transmittance %	Yellowness Index	Toughness (P,F)
1	BPDA/44DDS		85	8	F
2	BPDA/BAPSM		86	9	P
3	BPDA/BAPS		68	20	P
4	BPDA/MDA		56	29	P
5	BPDA/BAPP		40	37	P
6	BPDA/44DDS/BAPSM	70:30	84	9	P
7	BPDA/44DDS/BAPSM	90:10	85	9	F
8	BPDA/44DDS/BAPS	70:30	80	11	P
9	BPDA/44DDS/BAPS	90:10	79	11	F
10	BPDA/44DDS/MDA	70:30	75	16	P
11	BPDA/44DDS/MDA	90:10	81	10	F
12	BPDA/44DDS/BAPP	70:30	62	25	P
13	BPDA/44DDS/BAPP	90:10	79	13	F
14	BPDA/BAPS/BAPSM	70:30	72	18	P
15	BPDA/BAPS/BAPSM	90:10	70	18	P
16	BPDA/MDA/BAPSM	70:30	63	24	P
17	BPDA/MDA/BAPSM	90:10	61	26	P
18	BPDA/BAPP/BAPSM	70:30	51	30	P
19	BPDA/BAPP/BAPSM	90:10	43	34	P
20	6FDA/44DDS		90	1	F
21	6FDA/BAPSM		88	7	P
22	6FDA/BAPS		86	9	P
23	6FDA/MDA		75	18	P
24	6FDA/BAPP		74	17	P
25	6FDA/44DDS/BAPSM	70:30	94	4	P
26	6FDA/44DDS/BAPSM	90:10	89	4	F
27	6FDA/44DDS/BAPS	70:30	90	5	P
28	6FDA/44DDS/BAPS	90:10	93	4	F

29	6FDA//44DDS/MDA	70:30	92	5	P
30	6FDA//44DDS/MDA	90:10	88	7	F
31	6FDA//44DDS/BAPP	70:30	87	8	P
32	6FDA//44DDS/BAPP	90:10	88	6	F
33	6FDA/BAPS/BAPSM	70:30	87	8	P
34	6FDA/BAPS/BAPSM	90:10	86	8	F
35	6FDA/MDA/BAPSM	70:30	83	11	P
36	6FDA/MDA/BAPSM	90:10	73	18	F
37	6FDA/BAPP/BAPSM	70:30	78	14	P
38	6FDA/BAPP/BAPSM	90:10	69	18	F
39	BTDA/44DDS		51	36	P
40	BTDA//44DDS/BAPSM	70:30	48	38	P

The Working Examples generally demonstrate that the polyimide films of the present invention exhibit % transmittance, yellowness index and toughness properties comparable to those exhibited by polyimide films prepared from aromatic dianhydrides and para-substituted aromatic diamines (*i.e.*, Working Examples 2 and 21). For example, Working Examples 22 to 24 demonstrate that polyimide films prepared from an aromatic dianhydride and a para-substituted aromatic diamine exhibit a % transmittance of >70% and a yellowness index of <40. Moreover, these films do not crack or break when folded and creased.

Working Examples 1, 6 to 13, 20 and 25 to 32 generally demonstrate that brittleness or low toughness that may result from the use of para-substituted aromatic diamines having SO₂ functionality (*i.e.*, 44DDS) is overcome by the use of a second para- or meta-substituted diamine monomer in an amount greater than 10% by weight based on the total weight of the diamine monomers. It is noted that increased color may be exhibited in BPDA//44DDS/BAPP films.

Working Examples 3, 5, 14, 15, 18 and 19 demonstrate that high color that may result from the use of para-substituted aromatic diamines that contain ether linkages (*i.e.*, BAPS, BAPP) is decreased (*i.e.*, % transmittance increased, yellowness index decreased) by the use of a second para- or meta-substituted diamine monomer.

Working Examples 4, 16 and 17 demonstrate that high color that may result

from the use of para-substituted aromatic diamines that contain no electron withdrawing groups (*i.e.*, MDA) is decreased (*i.e.*, % transmittance increased, yellowness index decreased) by the use of a second meta-substituted diamine monomer.

Working Examples 33 to 38 demonstrate that the use of a second para- or meta-substituted diamine monomer in an amount less than or equal to 10% by weight based on the total weight of the diamine monomers in 6FDA polyimide films may adversely impact upon the toughness of the resulting film.

Working Examples 39 to 40 demonstrate that BTDA/44DDS and BTDA//44DDS/BAPSM polyimide films fail to demonstrate a % transmittance of >70%.

While the subject invention has been described in detail with reference to specific embodiments thereof, it will be apparent to those skilled in the art that various changes and modifications can be made therein without departing from the spirit and scope thereof.

Essentially colorless, transparent polyimide coatings and films prepared by combining aromatic dianhydrides with para-substituted aromatic diamines are provided. The polyimide coatings and films are produced by a process whereby the dianhydride and diamine monomer components are reacted at temperatures of greater than 80°C.

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成14年5月9日(2002. 5. 9)

【公開番号】特開2000-313804(P2000-313804A)

【公開日】平成12年11月14日(2000. 11. 14)

【年通号数】公開特許公報12-3139

【出願番号】特願2000-8730(P2000-8730)

【国際特許分類第7版】

C08L 79/08

C08G 73/10

C08J 5/18 CFG

C08K 5/1535

5/1565

5/20

G02B 6/44 301

【FI】

C08L 79/08 A

C08G 73/10

C08J 5/18 CFG

C08K 5/1535

5/1565

5/20

G02B 6/44 301 A

【手続補正書】

【提出日】平成14年2月18日(2002. 2. 18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】本発明のポリアミド酸または被膜溶液は、極性有機溶媒中において80℃より高い温度、好ましくは約85～約95℃で不活性雰囲気において上述した芳香族テトラカルボン酸二無水物成分および芳香族ジアミンモノマー成分を反応または重合させることにより製造される。反応時間は4時間未満、好ましくは2時間未満である。出願人らは、本発明を通して、80℃より高い

反応温度または重合温度が、得られたポリアミド酸溶液またはこれから製造されるポリイミド被膜またはフィルムの着色度に悪影響を及ぼさないという驚くべきことを発見した。さらに、高い反応温度およびその結果としての反応時間の短縮は、工程経済性に好ましい影響を与える。段落「0034」中の「約85℃～約95℃」について、外国語書面の表記は第13頁第6行に「from about 85 to about 95℃」と記載されていたところ、誤訳訂正前は「85℃～90℃」と翻訳していた。誤訳訂正前のかかる翻訳は、「85」の前の「about」と「95」の前の「about」の双方を脱落して、そしてまた「95」を「90」と誤認したものである。そこで、適切な翻訳である「約85～約95℃」に誤訳訂正する。